

508, 449

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085009 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
26/02, C08G 73/06, 85/00, H01B 1/12

C08F 8/00,

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01706

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2003 (20.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 14 873.2 4. April 2002 (04.04.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben- und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärung "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" am Ende der regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Friedrich-Georg [DE/DE]; Brukterer Strasse 46, 45721 Haltern am See (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, PATENTE-MARKEN, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(54) Title: NOVEL CATIONIC POLYMERS HAVING AMIDINIUM GROUPS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: NEUE KATIONISCHE POLYMERE MIT AMIDINIUM-GRUPPEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to cationic polymers having cyclic non-aromatic units which contain amidinium groups. Said cyclic non-aromatic units containing an amidinium groups are arranged (i) in the main chain of the polymer or (ii) in the side chains of the polymer, i.e. a non vinyl polymer, non polyglucoside or a non polyorganosiloxane or (iii) are arranged in the main chain and in the side chains. The invention also relates to the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Es werden kationische Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, (i) in der Hauptkette des Polymers oder (ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder (iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten angeordnet sind; deren Herstellung und Verwendung beschrieben.

WO 03/085009 A1

Neue kationische Polymere mit Amidinium-Gruppen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, deren Herstellung und deren
5 unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten, insbesondere als Polymerelektrolyte.

Bereits seit mehreren Jahren sind ionische Flüssigkeiten Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten. Unter einer ionischen Flüssigkeit versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus Ionen besteht. In Abgrenzung zum klassischen Begriff der
10 Salzschnmelze, bei der es sich gewöhnlich um ein hochschmelzendes, hochviskoses und meist sehr korrosives Medium handelt, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) flüssig und relativ niedrigviskos. Auch wenn es einige Beispiele gibt, in denen Hochtemperatursalzschnmelzen erfolgreich als Reaktionsmedien in präparativen Anwendungen eingesetzt wurden, erlaubt doch erst die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten
15 bereits unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im flüssigen Zustand vorliegen, deren Einsatz als Ersatz für konventionelle organische Lösungsmittel in chemischen Prozessen. Obwohl ionische Flüssigkeiten bereits seit 1914 bekannt sind, wurden diese doch erst in den letzten 10 Jahren intensiv als Lösungsmittel und/oder Katalysator in organischen Synthesen untersucht.

20 Sowohl für die Anwendung als Solvenz für katalytische Reaktionen als auch für andere Einsatzbereiche kann es vorteilhaft sein, die ionische Flüssigkeit zu immobilisieren. Die Vorteile der Immobilisierung bei katalytischen Synthesen liegen in der vereinfachten Trennung, Gewinnung und Regenerierung des Katalysators und der geringeren Produktverschmutzung.

25

Immobilisierte ionische Flüssigkeiten sind beispielsweise aus EP-A-0 553 009 und US-A-5,693,585 bekannt. Beide Referenzen beschreiben einen calcinierten Träger, der mit einer ionischen Flüssigkeit, die aus Aluminiumchlorid und einem alkylierten Ammoniumchlorid oder Imidazoliniumchlorid besteht. Die immobilisierten ionischen
30 Flüssigkeiten werden als Katalysatoren in Alkylierungsreaktionen verwendet.

WO-A-01/32308 beschreibt ionische Flüssigkeiten, die auf einem funktionalisierten Träger immobilisiert sind, der eine Komponente der ionischen Flüssigkeit oder einen Vorläufer einer

solchen Komponente trägt oder enthält. Die ionische Flüssigkeit kann über das Anion durch Behandlung eines Trägers mit einer Anionenquelle, bevor die ionische Flüssigkeit aufgetragen oder gebildet wird, immobilisiert werden. Alternativ kann die ionische Flüssigkeit immobilisiert werden, indem das Kation kovalent an den Träger gebunden ist oder in den
5 Träger eingelagert ist. Die immobilisierten ionischen Flüssigkeiten werden als Katalysatoren. z. B. für die Friedel-Crafts-Reaktion verwendet.

Auch die Arbeiten von N. Ogata, K. Sanui, M. Rikukawa, S. Yamada und M. Watanabe (Synthetic Metals 69 (1995) Seite 521-524 und Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 293, Seite
10 135 ff.) beschäftigen sich mit "immobilisierten" ionischen Flüssigkeiten und zwar mit neuen Polymerelektrolyten, die ionenleitfähige Polymerkomplexe darstellen und durch Auflösen von verschiedenen polykationischen Salzen in ionischen Flüssigkeiten (hierin auch als "Salzschmelzen" bezeichnet), die Aluminiumchlorid enthalten, gebildet werden. Bei den polykationischen Salzen kann es sich um Polyammonium-, Polypyridinium-, Polysulfonium-
15 und/oder Polyphosphoniumsalze handeln. Genauer untersucht wurde ein Polymerkomplex, der aus einem Polypyridiniumsalz und als ionische Flüssigkeit aus einem Pyridiniumsalz und Aluminiumchlorid besteht. Das Polypyridiniumsalz stellt in diesem Falle die ionische Flüssigkeit anstelle des Pyridiniumsalzes dar und ermöglicht, dass die Polymerkomplexe dünne Schichtungen ausbilden können, was aus dem enormen Anstieg der Viskosität
20 gegenüber der reinen ionischen Flüssigkeit resultiert. Die neuen Polymerkomplexe weisen eine hohe Ionenleitfähigkeit auf und sind wie andere Polymerelektrolyte für die Anwendung in Batterien und Anzeigevorrichtungen von Interesse.

In US-A-6,025,457 sind Polyelektrolyte des "Salzschmelzen-Typs" offenbart, die ein Polymer
25 des Salzschmelzen-Typs enthalten, das durch Reaktion eines Imidazoliumderivats, das einen Substituenten an der 1- und 3-Position trägt, mit mindestens einer organischen Säure oder einer organischen Säureverbindung, die eine Säureamid- oder Säureimidbindung aufweist, erhalten wird, wobei mindestens eine Komponente, d. h. besagtes Imidazoliumderivat oder besagte organische Säureverbindung ein polymerisierbares Monomer oder ein Polymer ist.
30 Auch diese Polyelektrolyte zeigen hohe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und haben gute mechanische Eigenschaften.

Kationische Polymere, die Imidazolium-Gruppen enthalten, sind im Stand der Technik auch für andere Anwendungen bekannt.

So beschreibt DE-A-30 36 437 kationische Emulsionen, die durch Emulsionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines mit kationischen Gruppen modifizierten Polyvinylalkohols hergestellt worden sind. Der kationisch modifizierte Polyvinylalkohol kann z. B. Imidazolium-Gruppen in der Seitenkette enthalten.

5

DE-A -22 08 895 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerisatdispersionen, in denen N-Vinylimidazoliumsalze als Comonomere eingesetzt werden können.

- 10 Neben kationischen Polymeren, die aromatische Imidazolium-Gruppen tragen, sind im Stand der Technik auch Polymere bekannt, die Amidiniumgruppen in einem nicht gesättigten Heterocyclus aufweisen.

So haben T. Seçkin, B. Alici, E. Çetinkaya, I. Özdemir im Polymer Bulletin 37, Seite 443-450

- 15 (1996) die Synthese und radikalische Polymerisation von neuen Vinylmonomeren mit Imidazolinium- und Tetrahydropyrimidinium-Gruppen untersucht. 1,1'-Dimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)imidazoliniumdichlorid, 1,1'-Trimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-imidazoliniumdichlorid, 1,1'-Dimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumdichlorid oder 1,1'-Trimethylen-3,3'-di(vinylbenzyl)-1,4,5,6-tetrahydropyrimidiniumdichlorid wurden als aktive Spezies mit Styrol bzw. mit Styrol und Divinylbenzol polymerisiert. Die so erhaltenen löslichen und unlöslichen Vinylpolymere, die 2-Imidazolinium- und 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinium-Gruppen enthielten, zeigten antibakterielle Eigenschaften gegen *Escherichia coli*.

- 25 Gegenstand von WO-A-94/01077 ist ein wässriges Haarbehandlungsmittel, das eine Kombination von kationischen und amphoteren oder zwitterionischen Polymeren enthält, wobei die kationischen Polymere Imidazolinium-Gruppen enthalten. Die kationischen Polymere sind bevorzugt Vinylpolymere, es sind jedoch auch kationische Polymerisate verwendbar, bei denen die Polymerhauptkette beispielsweise aus Glykosiden aufgebaut ist.
- 30 Die Imidazolinium-Gruppen werden in das kationische Polymer eingebracht, indem Imidazoliniumsysteme, die mindestens die polymerisierbare Gruppe, d. h. vorzugsweise die Vinylgruppe, als Substituenten enthalten, als Monomere gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In Polymer, Band 39, Nr. 23 (1998) Seiten 5643 - 5648 berichten S.-M. Deng und X. Li über die Bildung von Polyelektrolytkomplexen aus einem Polyorganosiloxan, das Imidazolinium-Gruppen in den Seitenketten aufweist, mit Poly(natriumstyrolsulfonat). Die polyelektrolytischen Komplexe werden durch elektrostatische Wechselwirkung der
5 gegensätzlich geladenen Polyelektrolyte, d. h. des Polykations und Polyanions, gebildet. Polyelektrolytkomplexe allgemein werden im Bereich der Medizin, Pharmazie, der Technik der semipermeablen Membranen und elektrographischen Druckverfahren eingesetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein neues kationisches Polymer zur
10 Verfügung zu stellen, das insbesondere zur Herstellung von ionenleitenden Polymerkomplexen geeignet ist. Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten,

(i) in der Hauptkette des Polymers oder

15 (ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder

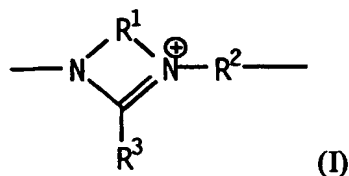
(iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten
angeordnet sind, diese Aufgabe erfüllt.

20

Vorzugsweise handelt es sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, um substituierte oder unsubstituierte 5-, 6- oder 7-Ringe, besonders bevorzugt um substituierte oder unsubstituierte Imidazolinium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Gruppen, wobei Imidazolinium- und
25 Tetrahydropyrimidinium-Gruppen am meisten bevorzugt sind. Es kann sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten jedoch auch um 8-Ringe oder größere Ringe handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform des kationischen Polymers sind die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in der Hauptkette des
30 Polymers angeordnet. Sie können dann über C- oder N-Atome der cyclischen Einheit mit der Hauptkette verknüpft sein. Vorzugsweise sind die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, über die beiden N-Atome mit der Hauptkette des Polymers

verknüpft. Besonders vorteilhaft ist ein kationisches Polymer, das folgende Struktureinheit in der Hauptkette enthält:



- 5 worin R^1 gleich $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 , ist; R^2 gleich $-(CH_2)_m-$ mit $0 < m < 22$, $-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH=CH-$, ein ein- oder mehrkerniger Arylenrest oder ein zweiwertiger Polyetherrest der allgemeinen Struktur $-(CH_2)_k-(O-(CH_2)_k)_p-$ mit $0 < k < 22$ und $0 < p < 100$ ist, insbesondere R^2 gleich R^1 ist; und R_3 gleich $-(CH_2)_l-CH_3$ mit $0 < l < 21$ oder ein ein- oder mehrkerniger Arylrest ist.

10

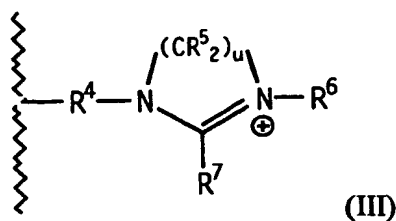
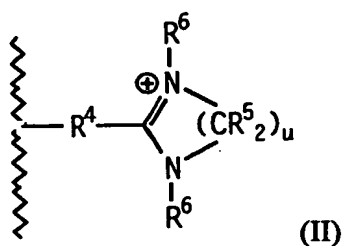
Besonders bevorzugt ist $n = 2$, d. h. es handelt sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, vorzugsweise um Imidazolinium-Gruppen.

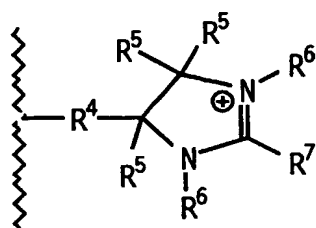
- Alternativ können aber die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, auch in den Seitenketten des Polymers vorhanden sein. Die Art des Polymers, d. h. die Struktur der Hauptkette, ist dabei nicht erfindungswesentlich. Veranschaulichende Beispiele von Polymergerüsten mit Seitenketten, die die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, aufweisen, sind Polyether, Polyester, Polyamide und Polyurethane. Die Hauptkette kann natürlich auch aus unterschiedlichen Struktureinheiten aufgebaut sein, so dass die entsprechenden Copolymere vorliegen.

20

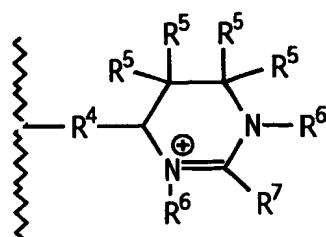
Die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten und in den Seitenketten des Polymers angeordnet sind, können beispielsweise folgende Strukturen aufweisen:

25

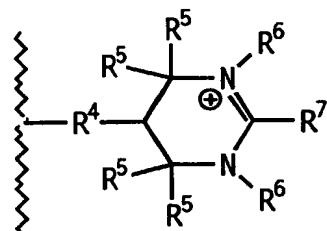




(IV)



(V) oder



(VI),

- 5 worin $u = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 , ist;
 R^4 ausgewählt ist aus $-(CH_2)_r-$ mit $0 < r < 22$, $-(CH_2)_s-(O-(CH_2)_s)_t-$ mit $0 < s < 22$ und $0 < t < 100$ und $-CO-Y-(CH_2)_u-$ mit $Y = O, NH$ und $1 < u < 23$;
 R^5 ausgewählt ist aus $H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7$ und $-C_4H_9$ und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann;
 10 R^6 ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann, und R^7 gleich H oder R^6 ist.

- Kationische Polymere mit unterschiedlichen cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, fallen dabei auch unter die vorliegende Erfindung.

- Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des erfindungsgemäßen kationischen Polymers beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 500 bis $1\,500\,000$, bevorzugter 500 bis $200\,000$ und am meisten bevorzugt $20\,000$ bis $50\,000$.

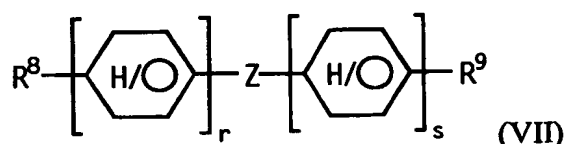
20

- Die Gegenionen des erfindungsgemäßen kationischen Polymers können jedes beliebige Anion sein, das nicht mit dem kationischen Polymer reagiert; ebenso geeignet sind Mischungen verschiedener Anionen. Beispiele für geeignete Anionen umfassen Halogenid, d. h. Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Iodid; Phosphat; Halogenophosphate, vorzugsweise Hexafluorophosphat; Alkylphosphate; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Alkylsulfate;

- Arylsulfate; perfluorierte Aryl- und Alkylsulfate, vorzugsweise Octylsulfat; Sulfonat, Alkylsulfonate; Arylsulfonate; perfluorierte Aryl- und Alkylsulfonate, vorzugsweise Triflat; Perchlorat; Tetrachloroaluminat; Tetrafluoroborat; Alkylborate, vorzugsweise $B(C_2H_5)_3C_6H_{13}^-$; Tosylat; Saccharinat; Alkylcarboxylate und Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-
 5 Anionen, vorzugsweise das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion.

Die am meisten bevorzugten Gegenionen sind Iodid, Hexafluorophosphat, Alkylsulfate, insbesondere Octylsulfat, Tetrafluoroborat und das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion.

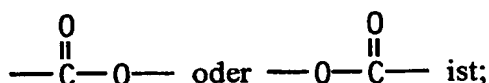
- 10 In einer Ausführungsform kann das Gegenion ein Anion an, das geeignet ist, flüssigkristalline Zustände zu erzeugen, beispielsweise ein Anion der allgemeinen Formel



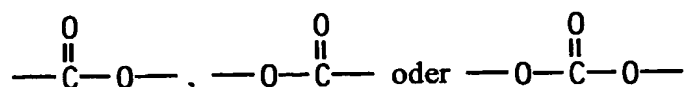
- 15 worin H/O bedeutet, dass die Ringe unabhängig voneinander aromatisch oder gesättigt sein können;

r und s jeweils unabhängig voneinander gleich 0, 1 oder 2 sind und $r + s \geq 2$;

Z eine Einfachbindung, $-C_2H_2-$, $-C_2H_5-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$,

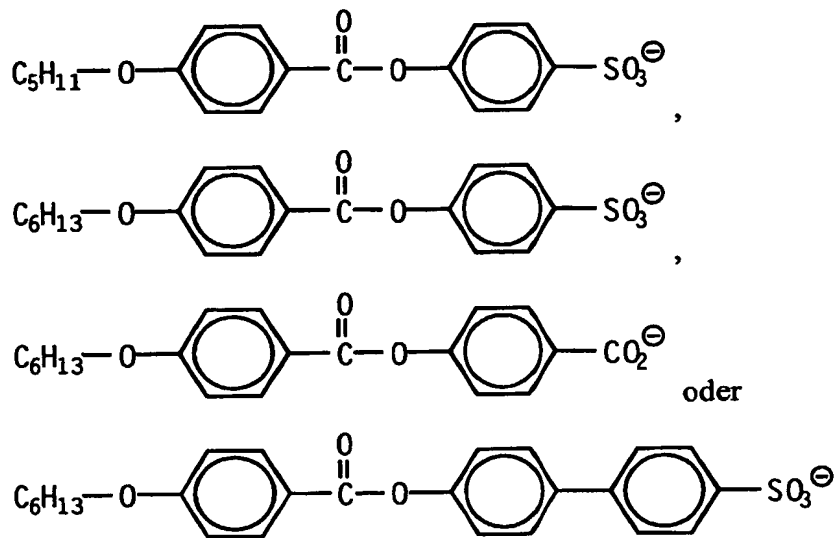


- 20 R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander ein unsubstituierter Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, ein einfach mit $-CN$ oder $-CF_3$ oder ein mindestens einfach mit Halogen substituierter Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen sind, wobei in diesen Resten auch ein oder mehrere $-CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-O-$, $-S-$, $-C \equiv C-$, $-C-O-$,



- 25 so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reste R^8 oder R^9 eine funktionelle Gruppe $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ trägt, z. B.:

8

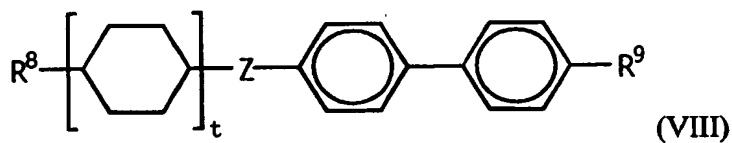


5

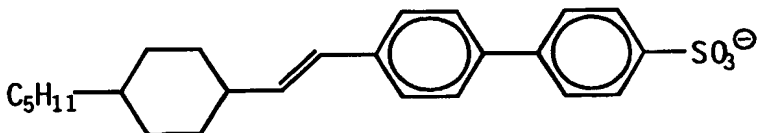
Auf diese Weise werden neue flüssigkristalline Polymere erhalten.

Ein bevorzugtes Flüssigkristall-Phasen-bildendes Anion weist folgende allgemeine Formel auf:

10



worin $t = 1$ oder 2 ist und R^8 , R^9 und Z wie zuvor definiert sind, z. B.



15

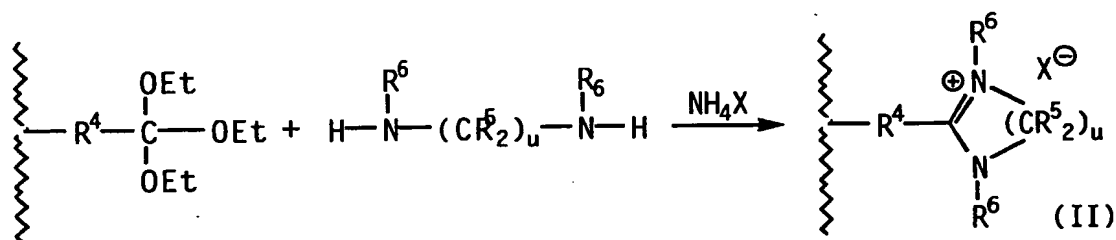
Die erfindungsgemäßen kationischen Polymere mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Neben dem Einsatz eines Monomers, das bereits die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe bzw. eine nicht quaternisierte Amidin-Gruppe enthalten, in der Polymerisationsreaktion, was zu Polymeren mit den kationischen Amidinium-Gruppen in den Seitenketten führt, gibt es auch die Möglichkeit, die cyclischen

20

nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, erst nach der eigentlichen Polymerisationsreaktion einzuführen.

Zur Herstellung von Imidazolinium, Tetrahydropyrimidinium und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Ringen eignet sich die z. B. Reaktion eines Orthoesters mit dem entsprechenden N,N'-Dialkyl- α,ω -alkandiamin in Gegenwart einer geeigneten Ammoniumverbindung, wie etwa Ammonium-tetrafluoroborat oder Ammonium-hexafluorophosphat. Die Synthese der entsprechenden monomeren cyclischen Amidinium-tetrafluoroborate und -hexafluorophosphate wurde von S. Saba, A. Brescia und M. K. Kaloustian in Tetrahedron Letters, Band 32, Nr. 38, Seite 5031-5034 (1991) beschrieben. Durch analoge Umsetzungen können die erfindungsgemäßen kationischen Polymere mit den bereits beschriebenen Struktureinheiten hergestellt werden.

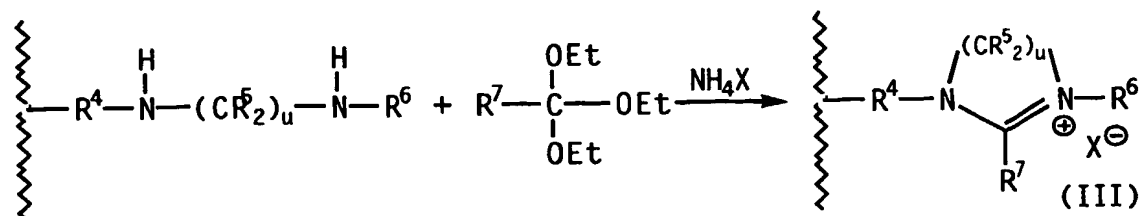
Zur Einführung einer cyclischen Amidinium-Gruppe in eine Seitenkette des Polymers kann entweder von einem Polymer ausgegangen werden, das eine Orthoestergruppe, bevorzugt eine Orthoethylestergruppe, in der Seitenkette trägt und dann mit einem N,N'-Dialkyl- α,ω -alkandiamin umgesetzt wird, z. B. wie bei der Herstellung eines Polymers mit einer Seitenkette der Struktur (II) gemäß folgendem Schema:



20 Schema (i)

oder von einem Polymer, das die Diamin-Funktionalität in der Seitenkette trägt und dann mit einem Orthoester, wiederum vorzugsweise einem Orthoethylester, umgesetzt wird, z. B. wie bei der Herstellung eines Polymers mit einer Seitenkette der Struktur (III) gemäß folgendem

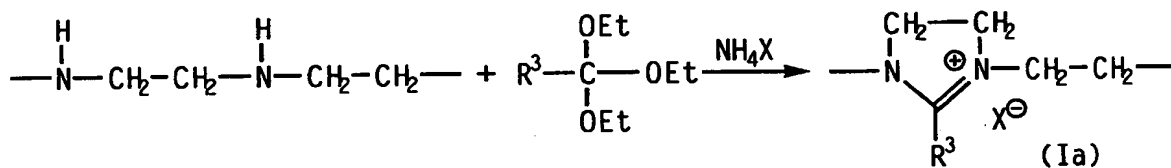
25 Schema (ii):



Schema (ii)

Dabei sind in beiden Reaktionsschemen (i) und (ii) R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und u wie zuvor für die Strukturen (II) und (III) definiert; Et steht für den Ethylrest und X^- ist ein schwach nucleophiles Anion, beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat. Für den Fachmann ist ohne weiteres ersichtlich, wie Polymere mit Seitenketten gemäß der Strukturen (IV), (V), (VI) oder sonstiger Strukturen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei entsprechender Wahl der Ausgangsverbindungen durch analoge Umsetzungen hergestellt werden können.

Auch Polymere mit Imidazolinium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Gruppen in der Hauptkette können über die Umsetzung mit einem Orthoester hergestellt werden. So führt beispielsweise die Umsetzung von linearem bzw. vorwiegend linearem Polyethylenamin mit einem Orthoester gemäß folgendem Schema (iii)



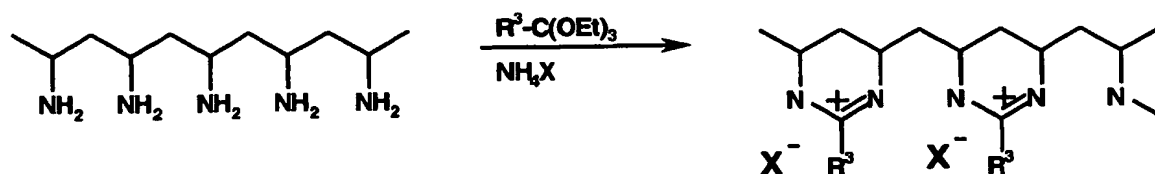
15 Schema (iii)

zu einem kationischen Polymer mit Imidazolinium-Gruppen in der Hauptkette, wobei Et und X^- in obigem Schema (iii) wie zuvor definiert sind und die Imidazolinium-Gruppen über N-Atome mit der Hauptkette verknüpft sind. Die so erzeugte Struktureinheit (Ia) ist ein spezielles Beispiel der im Vorstehenden beschriebenen allgemeineren Struktureinheit (I) mit R^1 gleich $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 2$ und R^2 gleich R^1 . R^3 in obigem Schema (iii) ist dabei wie für Struktureinheit (I) definiert.

Enthält das eingesetzte Polyethylenamin langkettige Verzweigungen analog zu dem in Schema (ii) gezeigten Ausgangspolymer, so erhält man durch Umsetzung mit einem Orthoester nach Schema (ii) und (iii) ein Polymer, das Imidazolinium-Gruppen sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten aufweist.

Polymere, bei denen die cyclischen nichtaromatischen Einheiten in der Hauptkette angeordnet und über C-Atome mit dieser verknüpft sind, können ebenfalls durch Reaktion mit einem

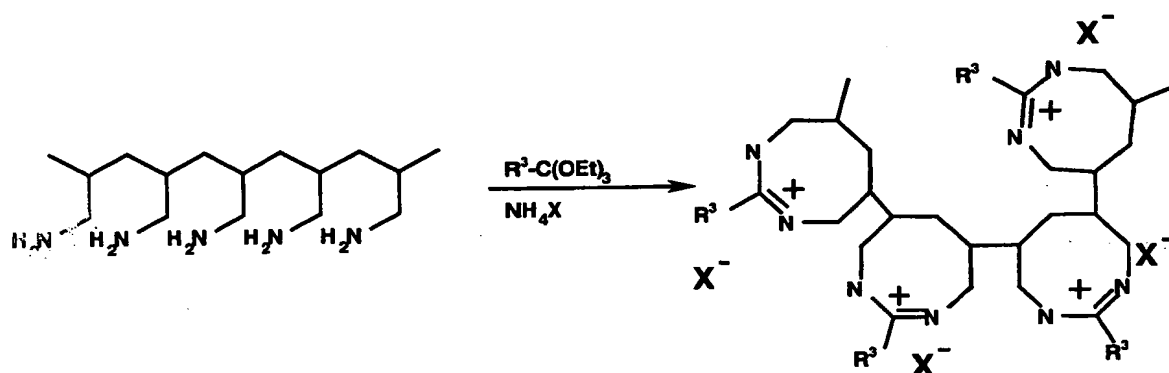
Orthoester hergestellt werden. So führt beispielsweise die Umsetzung von Polyvinylamin mit einem Orthoester, vorzugsweise einem Orthoethylester, gemäß Schema (iv) zu einem kationischen Polymer mit Tetrahydropyrimidinium-Gruppen in der Hauptkette.



5

Schema (iv)

Entsprechend führt die Reaktion von Polyallylamin mit einem Orthoester, vorzugsweise einem Orthoethylester, gemäß Schema (v) zur Ausbildung von 8-Ringen in der Hauptkette.



10

Schema (v)

In beiden Schemata ist R^3 wie für Struktureinheit (I) definiert.

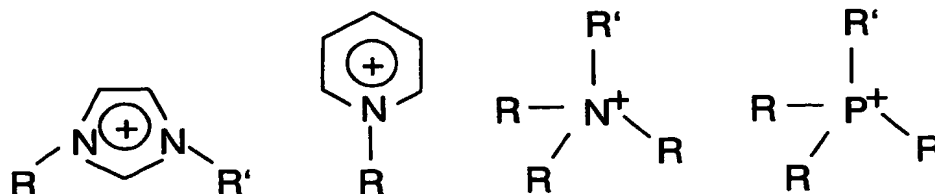
- 15 Die bei der Synthese mit Orthoestern eingeführten Anionen X^- können später auch gegen andere gewünschte Gegenionen ausgetauscht werden.

- Je nach Art des Anions und je nach Molekulargewicht und Struktur des Polymergerüsts können die erfindungsgemäßen Polymere unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen, von flüssig über weich, gelartig, glasartig, hart bis zu teilkristallin. Durch die Ionendichte und die Art der Anionen, sowie die Hydrophilie des Polymers werden u. a. die elektrischen Eigenschaften, wie z. B. die Ionenleitfähigkeit bzw. der spezifische Volumenwiderstand beeinflusst.

20

In Abhängigkeit ihrer spezifischen Eigenschaften finden die erfindungsgemäßen Polymere Verwendung als feste oder gelartige Polyelektrolyte in Batterien und Solarzellen; als ionenleitende Klebstoffe mit einstellbaren thermischen und elektrischen Eigenschaften; als Beschichtungsmittel mit beispielsweise biozider und/oder antistatischer Wirkung oder
 5 Antiblocking-Eigenschaft, etwa für natürliche oder synthetische Fasern bzw. textile Gewebe, Gewirke, Vliese, Netze oder Matten aus natürlichen oder synthetischen Fasern und für Folien und Filme; als Beschichtungsmittel für kleine Teilchen zur Verbesserung deren Dispergierung und/oder deren elektrophoretischer Mobilität; als mischbare oder selbstentmischende Additive für Polymere, beispielsweise zur Modifikation der Viskosität und/oder Leitfähigkeit; und für
 10 optische Bauteile mit einstellbaren optischen Eigenschaften (z. B. Brechungsindex).

Ein wesentlicher Vorteil der neuen kationischen Polymere jedoch liegt in ihrer Kompatibilität mit vielen ionischen Flüssigkeiten, so dass damit ionenleitende Polymerkomplexe gebildet werden können. Beipielsweise ist die ionische Flüssigkeit ein Salz mit einem Kation
 15 ausgewählt aus Imidazolium-Ionen, Pyridinium-Ionen, Ammonium-Ionen und Phosphonium-Ionen gemäß den nachfolgenden Strukturen



wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander H, eine Alkyl-, Olefin- oder Aryl-Gruppe
 20 sind, oder aus substituierten oder unsubstituierten Imidazolium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Ionen, und einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, d. h. Chlorid, Bromid und Iodid, vorzugsweise Iodid; Phosphat; Halogenophosphaten, vorzugsweise Hexafluorophosphat; Alkylphosphaten; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Alkylsulfaten, vorzugsweise Octylsulfat; Arylsulfaten; perfluorierten Aryl-
 25 und Alkylsulfaten; Sulfonat, Alkylsulfonaten; Arylsulfonaten; perfluorierten Aryl- und Alkylsulfonaten, vorzugsweise Triflat; Perchlorat; Tetrachloroaluminat; Tetrafluoroborat; Alkylboraten, vorzugsweise $B(C_2H_5)_3C_6H_{13}^-$; Tosylat; Saccharinat; Alkylcarboxylaten und Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-Anionen, vorzugsweise das Bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion, oder eine Mischung mehrerer solcher Salze. Besonders gute Verträglichkeit ist mit

ionischen Flüssigkeiten zu beobachten, wenn sie nicht nur das gleiche Anion wie das kationische Polymer besitzen, sondern auch die Struktur der Kationen der ionischen Flüssigkeit den kationischen Einheiten des erfindungsgemäßen Polymers entspricht.

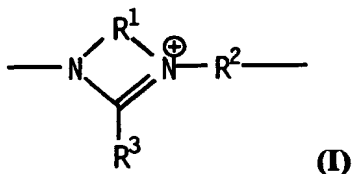
- 5 Die resultierenden Polymerkomplexe finden zusätzlich zu den oben für das kationische Polymer genannten Verwendungen in vielen weiteren Bereichen Anwendung, z. B. als Membranbestandteile; als Solventien mit komplexierenden und/oder stabilisierenden Effekten z. B. für katalytische Umsetzungen; als Trennmaterialien in Gas- und Flüssigkeitstrennung, wie z. B. in chromatographischen Verfahren für analytische und präparative Zwecke; und in
- 10 diversen optischen Anwendungen, bei denen eine spezielle Anpassung der Brechungsindizes der verwendeten Materialien notwendig ist.

- Erfolgt bei einer bereits erwähnten Ausführungsform der Erfindung eine ionische Anbindung des kationischen Polymers an Flüssigkristall-Phasen-bildende Anionen, so erhält man neue
- 15 flüssigkristalline Polymere, die Anwendungen in elektrooptischen Bauteilen, wie z. B. in Displays erlauben. Die Kombination dieser flüssigkristallinen Polymere mit ionischen Flüssigkeiten ermöglicht auch die einfache Herstellung von dünnen Schichten und die Einstellung von optischen und thermischen Eigenschaften.

Patentansprüche:

1. Kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine
5 Amidinium-Gruppe enthalten,
 - (i) in der Hauptkette des Polymers oder
 - (ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, oder
 - 10 (iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten angeordnet sind.
2. Kationisches Polymer nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass es sich bei den cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, um substituierte oder unsubstituierte 5-, 6-, oder 7-Ringe oder Kombinationen derselben handelt.
3. Kationisches Polymer nach Anspruch 2,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, ausgewählt sind aus substituierten und unsubstituierten Imidazolium-, Tetrahydropyrimidinium- und Tetrahydro-1,3-diazepinium-Gruppen und deren Kombinationen.
- 25 4. Kationisches Polymer nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in der Hauptkette des Polymers angeordnet sind und über C- oder N-Atome der
30 cyclischen nichtaromatischen Einheiten mit der Hauptkette verknüpft sind.
5. Kationisches Polymer nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass es folgende Struktureinheit in der Hauptkette enthält:



worin R^1 gleich $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2, 3$ oder 4 ist;

R^2 gleich $-(CH_2)_m-$ mit $0 < m < 22$, $-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH=CH-$, ein ein- oder mehrkerniger Arylenrest oder ein zweiwertiger Polyetherrest der allgemeinen Struktur $-(CH_2)_k-(O-(CH_2)_k)_p-$ mit $0 < k < 22$ und $0 < p < 100$ ist, insbesondere R^2 gleich R^1 ist; und

R_3 gleich $-(CH_2)_l-CH_3$ mit $0 < l < 21$ oder ein ein- oder mehrkerniger Arylrest ist.

10 6. Kationisches Polymer nach Anspruch 5,

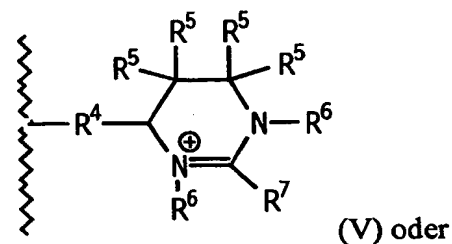
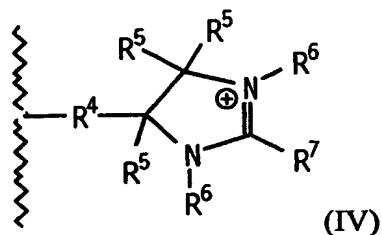
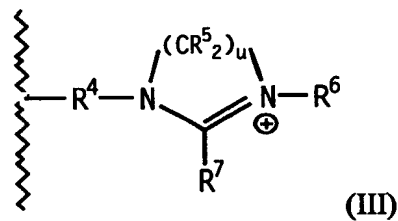
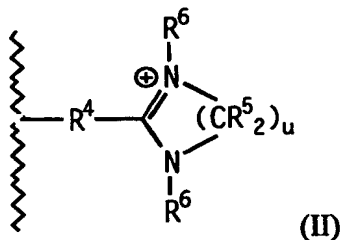
dadurch gekennzeichnet,

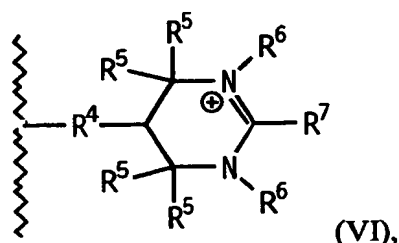
dass $n = 2$ und $R^2 = R^1$ ist und es aus im wesentlichen linearen Polyethylenamin hergestellt ist.

15 7. Kationisches Polymer nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in den Seitenketten des Polymers angeordnet sind und diese Seitenketten eine der folgenden Strukturen aufweisen:





worin $u = 2, 3$ oder 4 ist;

- 5 R^4 ausgewählt ist aus $-(CH_2)_r-$ mit $0 < r < 22$, $-(CH_2)_s-(O-(CH_2)_s)_t-$ mit $0 < s < 22$ und $0 < t < 100$ und $-CO-Y-(CH_2)_u-$ mit $Y = O, NH$ und $1 < u < 23$;

R^5 ausgewählt ist aus $H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7$ und $-C_4H_9$ und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann;

- 10 R^6 ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und innerhalb einer Einheit gleich oder unterschiedlich sein kann und R^7 gleich H oder R^6 ist.

8. Kationisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

- 15 dass es Gegenionen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, Phosphat, Halogenophosphaten, Alkylphosphaten, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfaten, Arylsulfaten, perfluorierten Alkyl- und Arylsulfaten, Sulfonat, Alkylsulfonaten, Arylsulfonaten, perfluorierten Alkyl- und Arylsulfonaten, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Tetrafluoroborat, Alkylboraten, Tosylat; Saccharinat,
- 20 Alkylcarboxylaten, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid-Anionen und Mischungen derselben.

9. Kationisches Polymer nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Gegenion Iodid ist.

25

10. Kationisches Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7,,

dadurch gekennzeichnet,

dass es Gegenionen enthält, die geeignet sind, flüssigkristalline Zustände zu erzeugen.

11. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäß Anspruch 1 mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, in den Seitenketten des Polymers durch Umsetzung
- 5 (a) eines Polymers, das Diamin-Funktionalitäten in den Seitenketten trägt, mit einem Orthoester oder
- (b) eines Polymers, das Orthoestergruppen in den Seitenketten trägt, mit einem N,N'-Dialkyl- α,ω -alkandiamin
- in Gegenwart eines Ammoniumsalzes, das ein schwach nucleophiles Anion aufweist.
- 10 12. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäß Anspruch 5 mit $R^1 = R^2 = -CH_2-CH_2-$ und R^3 wie in Anspruch 5 definiert durch Umsetzung von vorwiegend linearem Polyethylenamin mit einem Orthoester in Gegenwart eines Ammoniumsalzes, das ein schwach nucleophiles Anion aufweist.
- 15 13. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Polyelektrolyt in Batterien oder Solarzellen.
14. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Additiv für Polymere.
- 20 15. Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in optischen Bauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/00 C08F26/02 C08G73/06 C08G85/00 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08G H01M H01B H01G H01L C08L G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 273 998 B1 (HASSLER THORD ET AL) 14 August 2001 (2001-08-14) claims 1,11; example 11; table 8 column 6, line 65 - column 8, line 11 column 10, line 26 - line 37 ---	1,2,4,8, 9
X	JP 05 165258 A (SANYO CHEM IND LTD) 2 July 1993 (1993-07-02) paragraph [0016] ---	1,2,4,5, 8
X	EP 0 617 054 A (AIR PRODUCTS CHEM) 28 September 1994 (1994-09-28) claims --- -/--	1,2,4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 July 2003

Date of mailing of the international search report

30.07.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01706

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 573 (P-1630), 19 October 1993 (1993-10-19) & JP 05 165259 A (SANYO CHEM IND LTD), 2 July 1993 (1993-07-02) abstract -& JP 05 165259 A (SANYO CHEM IND LTD) 2 July 1993 (1993-07-02) paragraph [0035]	1-5,7,8
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 October 1999 (1999-10-29) -& JP 11 176237 A (TOSOH CORP), 2 July 1999 (1999-07-02) abstract	1-3,8,9, 13
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29 November 1994 (1994-11-29) -& JP 06 239925 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract	1,14
A	--- EP 0 392 492 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 17 October 1990 (1990-10-17) claims -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP03/01706

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. Claims: 1-2 (in part), 4-6, 8-10 (in part), 12

1.1 Claims: 1-2 (in part), 4-6, 8-10 (in part)

Cationic polymer with cyclic non-aromatic units containing an amidinium group, said cyclic non-aromatic units containing an amidinium group (i) being arranged in the main chain of the polymer.

1.2 Claim: 12

Method for producing a cationic polymer as per Claim 5.

2. Claims: 1-3 (in part), 7, 8-10 (in part), 11

Cationic polymer with cyclic non-aromatic units containing an amidinium group, said cyclic non-aromatic units containing an amidinium group

(ii) being arranged in the side chains of the polymer; the polymer in this case being neither a vinyl polymer, a polyglycoside or a polyorganosilane;
method for producing a cationic polymer as per the wording of Claim 11.

3. Claims: 1-3 (in part), 8-10 (in part)

Cationic polymer with cyclic non-aromatic units containing an amidinium group, said cyclic non-aromatic units containing an amidinium group

(iii) being arranged in the main chain and in the side chains.

4. Claim: 13

Use of the cationic polymer according to one of Claims 1 to 10 as a polyelectrolyte in batteries or solar cells.

5. Claim: 14

Use of the cationic polymer according to one of Claims 1 to 10
as an additive for polymers.

6. Claim: 15

Use of the cationic polymer according to one of Claims 1 to 10
in optical components.

Please note that all the inventions specified under point 1, though not
necessarily linked by a common inventive concept, could be searched in full
without entailing effort that would have justified an additional search fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01706

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6273998	B1	14-08-2001	DE 19527773 A1 JP 8188983 A	22-02-1996 23-07-1996
JP 05165258	A	02-07-1993	JP 2115743 C JP 8012486 B	06-12-1996 07-02-1996
EP 0617054	A	28-09-1994	US 5401808 A CA 2119402 A1 DE 69401022 D1 DE 69401022 T2 EP 0617054 A2 JP 6298855 A US 5324792 A US 5367035 A US 5393842 A	28-03-1995 26-09-1994 16-01-1997 03-04-1997 28-09-1994 25-10-1994 28-06-1994 22-11-1994 28-02-1995
JP 05165259	A	02-07-1993	JP 2115744 C JP 8012487 B	06-12-1996 07-02-1996
JP 11176237	A	02-07-1999	NONE	
JP 06239925	A	30-08-1994	JP 3290733 B2	10-06-2002
EP 0392492	A	17-10-1990	DE 3912224 A1 EP 0392492 A2 JP 3002219 A US 5283316 A	25-10-1990 17-10-1990 08-01-1991 01-02-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01706

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/00 C08F26/02 C08G73/06 C08G85/00 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08G H01M H01B H01G H01L C08L G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 273 998 B1 (HASSLER THORD ET AL) 14. August 2001 (2001-08-14) Ansprüche 1,11; Beispiel 11; Tabelle 8 Spalte 6, Zeile 65 - Spalte 8, Zeile 11 Spalte 10, Zeile 26 - Zeile 37 ---	1,2,4,8, 9
X	JP 05 165258 A (SANYO CHEM IND LTD) 2. Juli 1993 (1993-07-02) Absatz '0016! ---	1,2,4,5, 8
X	EP 0 617 054 A (AIR PROD & CHEM) 28. September 1994 (1994-09-28) Ansprüche ---	1,2,4
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30.07.03

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01706

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 573 (P-1630), 19. Oktober 1993 (1993-10-19) & JP 05 165259 A (SANYO CHEM IND LTD), 2. Juli 1993 (1993-07-02) Zusammenfassung -& JP 05 165259 A (SANYO CHEM IND LTD) 2. Juli 1993 (1993-07-02) Absatz '0035!</p> <p>---</p>	1-5,7,8
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) -& JP 11 176237 A (TOSOH CORP), 2. Juli 1999 (1999-07-02) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-3,8,9, 13
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29. November 1994 (1994-11-29) -& JP 06 239925 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 30. August 1994 (1994-08-30) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,14
A	<p>EP 0 392 492 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) Ansprüche</p> <p>-----</p>	1,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/01706

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-2(teilw.), 4-6,8-10(teilw.),12

1.1. Ansprüche: 1-2(teilw.),4-6,8-10(teilw.)

Kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, (i) in der Hauptkette des Polymers angeordnet sind.

1.2. Anspruch : 12

Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäss Anspruch 5.

2. Ansprüche: 1-3(teilw.),7,8-10(teilw.),11

Kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten,

(ii) in den Seitenketten des Polymers, wobei es sich in diesem Falle bei dem Polymer weder um ein Vinylpolymer, ein Polyglykosid oder ein Polyorganosiloxan handelt, angeordnet sind;

Verfahren zur Herstellung eines kationischen Polymers gemäss dem Wortlaut von Anspruch 11.

3. Ansprüche: 1-3(teilw.),8-10(teilw.)

Kationisches Polymer mit cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten, wobei die cyclischen nichtaromatischen Einheiten, die eine Amidinium-Gruppe enthalten,

(iii) sowohl in der Hauptkette als auch in den Seitenketten angeordnet sind.

4. Anspruch : 13

Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Polyelektrolyt in Batterien oder Solarzellen.

5. Anspruch : 14

Verwendung des kationischen Polymers nach einem der

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Ansprüche 1 bis 10 als Additiv für Polymere.

6. Anspruch : 15

Verwendung des kationischen Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in optischen Bauteilen.

Bitte zu beachten daß für alle unter Punkt 1 aufgeführten Erfindungen, obwohl diese nicht unbedingt durch ein gemeinsames erfinderisches Konzept verbunden sind, ohne Mehraufwand der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, eine vollständige Recherche durchgeführt werden konnte.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01706

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6273998	B1	14-08-2001	DE	19527773 A1	22-02-1996
			JP	8188983 A	23-07-1996
JP 05165258	A	02-07-1993	JP	2115743 C	06-12-1996
			JP	8012486 B	07-02-1996
EP 0617054	A	28-09-1994	US	5401808 A	28-03-1995
			CA	2119402 A1	26-09-1994
			DE	69401022 D1	16-01-1997
			DE	69401022 T2	03-04-1997
			EP	0617054 A2	28-09-1994
			JP	6298855 A	25-10-1994
			US	5324792 A	28-06-1994
			US	5367035 A	22-11-1994
			US	5393842 A	28-02-1995
JP 05165259	A	02-07-1993	JP	2115744 C	06-12-1996
			JP	8012487 B	07-02-1996
JP 11176237	A	02-07-1999	KEINE		
JP 06239925	A	30-08-1994	JP	3290733 B2	10-06-2002
EP 0392492	A	17-10-1990	DE	3912224 A1	25-10-1990
			EP	0392492 A2	17-10-1990
			JP	3002219 A	08-01-1991
			US	5283316 A	01-02-1994